

## Large-sized or small-sized molecular sieve shaped body and process for the production thereof

Publication number: DE3738916

Publication date: 1989-05-24

Inventor: SCHROEDER PAUL (DE)

Applicant: IBS ENGINEERING & CONSULTING I (DE)

Classification:

- international: B01J20/18; B01J29/06; B01J35/04; B01J37/00;  
B01J20/10; B01J29/00; B01J35/00; B01J37/00; (IPC1-  
7): B01J20/18; B01J20/30; B01J29/04; B01J35/04;  
C01B33/28; C04B35/80

- European: B01J20/18B; B01J29/06; B01J35/04; B01J37/00B

Application number: DE19873738916 19871117

Priority number(s): DE19873738916 19871117

[Report a data error here](#)

### Abstract of DE3738916

Large and small-sized molecular sieve shaped bodies are provided, which have a zeolite content of 45-95% by weight and in which the properties of the zeolite are practically completely retained. The use of silicon and/or aluminium binder systems achieves high abrasion strength and fracture strength of the molecular sieve shaped bodies, which can be further improved by the addition of inorganic fibres. The production of these molecular sieve shaped bodies is carried out in a new type of process in which the zeolite to be bound is converted into a plastic mass by means of an aqueous stable silica sol, whose SiO<sub>2</sub> particles have a BET specific surface area of from 150 to 400 m<sup>2</sup>/g and whose SiO<sub>2</sub> content is between 20 and 40% by weight, and/or by means of a mixture of ethyl esters of various oligomeric methylsilicic acids and/or by means of silicones and silanes, with addition of water and plasticisers and/or fluidisers with or without inorganic fibres. The shaped bodies formed from this plastic mass are first dried and then cured under temperature conditions which do not impair the properties of the zeolite. Molecular sieve layer materials can also be produced in another new type of process in which a substrate body.... with a dry particle mixture of zeolite and SiO<sub>2</sub> and/or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> binder optionally together with.... which can be driven off at the calcination temperature ... Original abstract incomplete.

Data supplied from the [esp@cenet](#) database - Worldwide



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
11 DE 3738916 A1

21 Aktenzeichen: P 37 38 916.5  
22 Anmeldetag: 17. 11. 87  
23 Offenlegungstag: 24. 5. 89

51 Int. Cl. 4:  
C 01 B 33/28  
B 01 J 29/04  
B 01 J 35/04  
C 04 B 35/80  
B 01 J 20/18  
B 01 J 20/30  
// B 01 J 6/00

DE 3738916 A1

71 Anmelder:

IBS, Engineering + Consulting Ingenieurbüro  
Schröder GmbH, 5410 Höhr-Grenzhausen, DE

74 Vertreter:

Seids, H., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 6200 Wiesbaden

72 Erfinder:

Schröder, Paul, 5410 Höhr-Grenzhausen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Großformatiger oder kleinformatiger Molekularsieb-Formkörper und Verfahren zu seiner Herstellung

Es werden groß- und kleinformatige Molekularsieb-Formkörper geschaffen, deren Zeolithgehalt 45-95 Gew.-% beträgt und in welchen die Eigenschaften des Zeoliths praktisch voll erhalten sind. Durch die Benutzung von Silizium- und/oder Aluminium-Bindersystem werden hohe Abriebfestigkeit und Bruchfestigkeit der Molekularsieb-Formkörper erreicht, die durch Zugabe von anorganischen Fasern noch verbessert werden können. Die Herstellung dieser Molekularsieb-Formkörper erfolgt in einem neuartigen Verfahren, bei welchem der zu bindende Zeolith mit einem wässrigen stabilen Kieselsool, dessen  $\text{SiO}_2$ -Teilchen eine spezifische Oberfläche nach BET von 150 bis 400  $\text{m}^2/\text{g}$  und dessen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt zwischen 20 und 40 Gewichtsprozent beträgt, und/oder mit einer Mischung von Estern verschiedener oligomerer Methylkieselsäuren und/oder mit Siliconen und Silanen, unter Zugabe von Wasser und Plastifizierungsmitteln und/oder Verflüssigungsmitteln mit oder ohne anorganische Fasern in eine plastische Masse überführt wird. Die aus dieser plastischen Masse gebildeten Formkörper werden zunächst getrocknet und dann unter Temperaturbedingungen gehärtet, die die Eigenschaften des Zeoliths nicht beeinträchtigen.

Molekularsieb-Schichtwerkstoffe können auch in einem anderen neuartigen Verfahren hergestellt werden, bei dem ein Substratkörper mit einem trockenen Teilchengemisch aus Zeolith und  $\text{SiO}_2$ - und/oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Binder ggf. zusammen mit unter Kalzinier-Temperatur austreibbaren...

DE 3738916 A1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft groß- und kleinformatige Molekularsieb-Formkörper, hergestellt nach keramischen Methoden nach dem Verfahren des Strangpressens in Form eines Rohres, Platte, Wabenkörper u. dgl. bzw. in Form von Röhren, Zylindern, Kugeln, Tabletten, Ringen u. dgl. aus Zeolith und Bindemittel als massive Molekularsieb-Körper, mit Bewehrungseinlage versehene Molekularsieb-Körper oder als Schichtwerkstoff mit Molekularsieb-Körper als einseitiger oder zweiseitiger Belag auf einem Substrat-Körper. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung solcher groß- und kleinformatiger Molekularsieb-Formkörper.

Zeolithe oder Molekularsiebe sind natürlich vorkommende oder synthetisch gewonnene kristalline Aluminosilikate, deren Kristallgitter regelmäßig ausgebildete Hohlräume von molekularen Dimensionen aufweist, die durch Kanäle miteinander in Verbindung stehen.

Durch die besondere Mikroporenstruktur haben Zeolithe einzigartige Adsorptionseigenschaften und werden für Trocknungszwecke eingesetzt. Zeolithe finden wegen des Molekularsieb-Effektes — je nach Molekülgröße und Dimension der Zeolith-Hohlräume können Gasgemische getrennt werden — in Gastrenntechnik Verwendung, zumal bei schon geringen Konzentrationen hohe Anreicherungen erzielt werden können. Die guten katalytischen Eigenschaften von Zeolithen sind hinlänglich bekannt und werden vielfach genutzt. Ein in den letzten Jahren weiter in den Vordergrund rückendes Anwendungsgebiet ist die Nutzung der Sorptionswärme des Stoffpaares Zeolith/Wasser für Wärmespeicher, Wärmepumpen und Kältetechnik.

Im Hinblick auf diese vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von Zeolithen besteht das Bedürfnis, Molekularsieb-Formkörper in jeglicher Form zur Verfügung zu haben, die sich durch hohen Gehalt an Zeolith auszeichnen.

Zeolithe fallen bei der Synthese in Form feiner Kristalle in der Größenordnung 0,1 bis 10 µm an. Für die praktische Anwendung wird das Material unter Zusatz von Bindemitteln geformt. Die Verfahren und die Bindemittel dazu sind vielfältig, z. B. werden als Bindemittel Tonmineralien, z. B. Kaolin, Bentonit oder Attapulgit oder auch gelatinoes Aluminiumhydroxid, Wasserglas, Kieselsäureester oder Kieselsole benutzt. Für die Anwendungen werden z. B. Kugeln oder zylindrische Stäbchen (Pellets) hergestellt. In den kleinformatigen Formkörpern werden recht hohe Zeolithgehalte erreicht.

Für großformatige Formkörper gibt es allerdings noch kein geeignetes, das hohe Zeolithgehalte in einem solchen Formkörper erreichen läßt. So ist beispielsweise aus EP 02 05 813 die Herstellung von Molekularsieb-Formkörpern als Katalysatoren bekannt. Bei diesem Verfahren wird jedoch nur ein Zeolith-Anteil zwischen etwa 1 und 30 Gew.-% im Molekularsieb-Formkörper erreicht, während das Bindemittel noch immer 70 bis 99 Gew.-%, in der Praxis 85 bis 95 Gew.-%, des Formkörpers ausmacht.

Demgegenüber ist es Aufgabe der Erfindung, Molekularsieb-Formkörper zu schaffen und ein Verfahren zu deren Herstellung zur Verfügung zu stellen, durch die die Molekularsieb-Formkörper mit hohem Zeolith-Gehalt in für den Einsatz genügender Härte vorliegen bzw. gebildet werden, bei welchen die adsorptiven oder die katalytischen Eigenschaften des Zeoliths weitgehend ausgenutzt und bei der Herstellung von Formkörpern in möglichst geringem Maße beeinflusst werden, wobei auch die Hohlraumstruktur des Zeolithen durch den Herstellungsprozeß nicht zerstört wird. Die erfindungsgemäßen Molekularsieb-Formkörper und das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren sollen die Herstellung von Körpern jeglicher Größe und Form aus handelsüblichem und speziell modifizierten Zeolithmaterial ermöglichen, die durch plastische Formgebungsverfahren — Extrudieren, Endrehen, Überdrehen, Pelletieren — und durch statische Formgebungsverfahren — Pressen, iso-statisches Verpressen —, also Formkörper wie z. B. Granulalien, Pellets, Rohre, Platten und großformatige Monolithe hergestellt werden können.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Molekularsieb-Körper 45 bis 95 Gew.-% Zeolith, 5 bis 55 Gew.-% SiO<sub>2</sub> als Bindemittel und 0 bis 40 Gew.-% montmorillonithaltige Tone und/oder Bentonite als zusätzliches Bindemittel und 0 bis 20 Gew.-% anorganische Fasern zur Steigerung der Festigkeit enthält.

Die erfindungsgemäß hergestellten Zeolith-Formkörper zeichnen sich durch eine glatte und abriebsfeste Oberfläche, große Härte, einen hohen Zeolith-Gehalt aus, wobei trotz der festen Bindung die Eigenschaften des Zeoliths nicht beeinträchtigt sind. Die Kristallinität und die spez. Oberfläche des Zeoliths bleiben trotz der Behandlung voll erhalten.

Der Molekularsieb-Formkörper kann im Rahmen der Erfindung aus durch Ionenaustausch mit verschiedenen Kat-Ionen modifizierten Zeolith einzeln oder im Gemisch unterschiedlich modifizierter und/oder im Gemisch modifizierter und nicht modifizierter Zeolithe bestehen. Es läßt sich so im Rahmen der Erfindung der funktionelle Einsatzbereich des Molekularsieb-Formkörpers voll ausnutzen, beispielsweise für Katalysatoren verschiedenster Art.

Der Molekularsieb-Formkörper kann durch Einsatz eines Gemisches von Zeolithen mit unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) auf einen gewünschten WAK des fertigen Formkörpers eingestellt werden, beispielsweise auch auf eine WAK von nahe Null. Im Rahmen der Erfindung wurde gefunden, daß Formkörper aus Mischungen von Zeolithen unterschiedlicher Typen und Modifikationen herstellbar sind. Insbesondere wurde gefunden, daß manche Zeolithe positive und andere eine negative Wärmeausdehnung aufweisen. Zunächst ist es gelungen, unzulässig steile Änderungen im WAK, die zu Thermospannungen und dadurch zu Rissen führen können, nur durch die Bindertechnik, d. h. ohne Mischung zweier oder mehrerer Zeolithtypen, zu beseitigen. Jedoch konnte das positive bzw. negative WAK-Verhalten verschiedener Zeolithe erfindungsgemäß so ausgenutzt werden, daß Formkörper ohne nennenswerte Wärmeausdehnung herstellbar sind oder daß die Wärmeausdehnung eines herzustellenden Molekularsieb-Formkörpers anderen Werkstoffen angepaßt werden kann, mit denen der Molekularsieb-Formkörper verbunden werden soll.

Durch die Erfindung wird ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von Molekularsieb-Formkörpern geschaffen, das erstmalig ermöglicht, auch großformatige Molekularsieb-Formkörper mit hohem Zeolith-Gehalt zu bilden. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird von bekannten Verfahren ausgegangen, bei welchem

Zeolith mit einem Bindemittel in feuchtem Zustand geformt wird und die so gebildeten Formkörper getrocknet und gehärtet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kennzeichnet sich dadurch, daß man den zu bindenden Zeolith, der einen pH-Wert von 3,5 bis 9 aufweist, mit einem wäßrigen stabilem Kieselol, dessen  $\text{SiO}_2$ -Teilchen eine spezifische Oberfläche nach BET von 150 bis  $400 \text{ m}^2/\text{g}$  und dessen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt zwischen 20 und 40 Gewichtsprozent beträgt, und/oder mit einer Mischung von Ethylestern verschiedener oligomerer Methylkieselsäuren und/oder mit Siliconen und Silanen, unter Zugabe von Wasser und von die Plastizität beeinflussenden und die Tixotropie des Gemisches vermeidenden oder zumindest wesentlich vermindernenden, flüchtigen Plastifizierungsmitteln und/oder Verflüssigungsmitteln in Mengen zwischen 0,1 und 2 Gew.-% unter intensivem Mischen in eine plastische Masse überführt, und daß man aus dieser plastisch formbaren Masse die gewünschten Formkörper formt, diese Formkörper bei Temperaturen zwischen  $20^\circ\text{C}$  und  $120^\circ\text{C}$  unter Bestreichen mit gasförmigem Medium, vorzugsweise Luft, bis zu etwa 80% Flüssigkeitsverlust trocknet und schließlich diese getrockneten Formkörper unter Austreiben der Plastifizierungsmittel bei langsamen Aufheizen bis zu einer Endtemperatur zwischen etwa  $500^\circ\text{C}$  und  $800^\circ\text{C}$  erhitzt und über eine vorher festgelegte Haltezeit bei dieser Endtemperatur hält.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet den entscheidenden Vorteil, daß auch bei hoher Zeolithzugabe eine plastisch verformbare Masse gebildet wird, die praktisch keine oder nur geringe Thixotropie aufweist und sich deshalb sicher und einwandfrei verarbeiten läßt. Dabei können die plastischen Formgebungsverfahren, wie Extrudieren, Eindrehen, Überdrehen, Pelletieren usw. eingesetzt werden. Die plastische Masse hat ferner den Vorteil, die plastischen Eigenschaften für längere Zeit (bis 48 h) nicht zu verlieren.

Nach dem Ausformen weist der Formrohling die für eine Manipulation genügende Härte auf. Nach dem Trockenprozeß zwischen  $20^\circ\text{C}$  und  $120^\circ\text{C}$ , der je nach Größe des Formlings bis zu 24 h in Anspruch nimmt, werden schon hohe Festigkeiten erreicht, die dann über thermische Behandlung weiter ausgehärtet werden. Dabei liegen die beim Aushärten angewandten maximalen Temperaturen unterhalb derjenigen Grenze, bei der Beeinträchtigungen in den Eigenschaften des Zeoliths eintreten können.

Bei der Bildung der plastisch formbaren Masse kann ein Verflüssigungsmittel, z. B. eine Huminat-Silikat-Zubereitung, in wäßriger Lösung und in einer Menge zwischen 0,1 und 0,5%, bezogen auf das Gewicht der in der plastisch formbaren Masse vorgesehenen Feststoffe bei der Bildung dieser plastisch verformbaren Masse eingesetzt werden.

Als Plastifizierungsmittel, die gleichzeitig die Thixotropie der plastischen Masse weitestgehend herabsetzen, kommen insbesondere grenzflächenaktive Substanzen in Betracht, wie anionische grenzflächenaktive Ester, und Polysaccharide, Polyvinylalkoholcopolymerisate, Methylzellulose, Zelluloseäther und Carboxymethylzellulose. Die Stoffe können einzeln und im Gemisch als Plastifizierungsmittel eingesetzt werden, und bieten neben der Plastifizierung und herabsetzen der Thixotropie den Vorteil, daß sie beim Aushärten restlos ausgetrieben werden können. Eine wesentliche Steigerung der Festigkeit des herzustellenden Formkörpers läßt sich durch die Zugabe von anorganischen Fasern, wie Glasfasern, Al-Si-Fasern oder Ca-Si-Fasern oder ein Gemisch solcher Fasern in einer Menge bis 20 Gew.-%, bezogen auf die trockene Masse bei der Bildung der formbaren Masse, erreichen. Falls erwünscht, können als Bindemittel weitere keramische Grundstoffe, montmorillonithaltige und/oder bentonithaltige Tone in Mengen von 0 bis 40 Gew.-% als zusätzliches Bindemittel eingemischt werden. Dadurch kann eine weitere Erhöhung der Festigkeit erreicht werden.

Wenn es erwünscht ist, den Wärmeausdehnungskoeffizienten des herzustellenden Molekularsieb-Formkörpers zu beeinflussen, so ist dies im erfindungsgemäßen Verfahren dadurch vorzunehmen, daß ein Gemisch von Zeolithen mit unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) zur Einstellung eines gewünschten WAK des fertigen Formkörpers bei der Bildung der formbaren Masse eingesetzt wird.

Um die im erfindungsgemäßen Verfahren gebildete plastische Masse im herkömmlichen Formgebungsverfahren besser und leichter unterziehen zu können, bietet sich im Rahmen der Erfindung u. U. die Möglichkeit, bekannte austreibbare Preßhilfsmittel, wie Fettsäuren mit nichtionischem Emulgator, Ölmischungen und/oder nichtionische Wachsemissionen in Mengen zwischen etwa 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die trockene Masse, bei der Bildung der formbaren Masse zuzumischen.

Ist es erwünscht, den Molekularsieb-Formkörper als Schichtwerkstoff mit einem Substratkörper, beispielsweise aus Metall oder Keramik zu versehen, so kann im erfindungsgemäßen Verfahren das Beschichten des Substratkörpers mit der plastisch formbaren Masse vorgenommen und dann der so gebildete Schichtwerkstoff der weiteren Behandlung durch Trocknen und Kalzinieren unterworfen werden. Eine andere Verfahrensmöglichkeit für die Herstellung solcher Molekularsieb-Formkörper als Schichtwerkstoff mit Substratkörper besteht darin, daß man ein trockenes Gemisch aus Teilchen der die Molekularsieb-Beschichtung bildenden Stoffe, nämlich 45 bis 95 Gew.-% Zeolith, 5 bis 55 Gew.-% Bindemittel in Form von  $\text{SiO}_2$  und/oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0 bis 40 Gew.-% montmorillonithaltigen Tonen und/oder Bentonite als zusätzliches Bindemittel und 0 bis 20 Gew.-% anorganischen Fasern gebildet und das Beschichten des Substratkörpers mit der trockenen Masse im Wirbelschicht-Tauchverfahren oder Schleuderverfahren vornimmt, woran sich dann die Kalzinierungsbehandlung anschließt. Um die Beschichtung zu erleichtern und zu verbessern, kann während des Wirbelschicht-Tauchverfahrens oder des Schleuderverfahrens kontinuierlich oder in zeitlichen Abständen ein Besprühen mit beim Kalzinieren austreibbaren Klebemitteln vorgenommen werden.

Durch die Zugabe von Ausbrennstoffen läßt sich die Meso- und Makroporenstruktur, insbesondere die Makroporenstruktur, des Molekularsieb-Formkörpers gezielt beeinflussen. Als Ausbrennstoffe kommen Wachslösungen und Ruß in vorher bestimmten Partikelgrößen in Betracht. Eine geeignete Meßmöglichkeit bzw. Meßgröße für einen vergrößerten Porenraum des Molekularsieb-Formkörpers, wie er in der Regel erwünscht ist, bietet die Quecksilberporosimetrie oder auch die Wasseraufnahme des Molekularsieb-Formkörpers. Durch die Zugabe von Ausbrennstoffen läßt sich der Porenraum des Molekularsieb-Formkörpers beträchtlich vergrößern.

Bern, wodurch bessere Diffusionswege geschaffen werden, ohne dabei die Eigenschaften des Zeolithen zu verändern.

Die Festigkeit des Molekularsieb-Formkörpers läßt sich durch die Zugabe anorganischer Fasern beträchtlich steigern. Hierbei sind Dicke und Länge der anorganischen Fasern praktisch nicht von wesentlicher Bedeutung. Die Dicke der anorganischen Fasern kann beispielsweise zwischen 10 und 200  $\mu\text{m}$  und die Faserlänge zwischen 0,2 und 50 mm betragen.

Ausführungsbeispiele der erfindungsgemäßen großformatigen Molekularsieb-Formkörper sind in der Zeichnung schematisch dargestellt.

Fig. 1 zeigt einen erfindungsgemäßen großformatigen Molekularsieb-Formkörper 10, der einen wabenförmigen Molekularsieb-Körper 11 mit quadratischem Querschnitt aufweist, welcher einstückig aus einer Umfangswand 12 und Wabentrennwänden 13 besteht, wobei die zwischen den Wabentrennwänden 13 gebildeten Waben sich über die gesamte Länge des Molekularsieb-Körpers 11 erstrecken und an beiden Enden offen sind.

Fig. 2 zeigt einen erfindungsgemäßen großformatigen Molekularsieb-Formkörper 10 mit wabenförmigen Molekularsieb-Körper 14, dessen Umfangswand 15 runden Querschnitt aufweist, während die Wabentrennwände 16 Waben mit quadratischem Querschnitt bilden. Auch in diesem Fall erstrecken sich die so gebildeten Waben über die gesamte Länge des Molekularsieb-Körpers 14 und sind an beiden Enden offen.

Fig. 3 zeigt einen erfindungsgemäßen großformatigen Molekularsieb-Formkörper 10, mit rohrförmigem, an beiden Enden offenem Molekularsieb-Körper 17, der beispielsweise einen Außendurchmesser  $D_1$  von 18 mm, einen Innendurchmesser  $d_2$  von 11 mm und eine Länge  $L$  von 300 mm aufweisen kann.

#### Beispiele für die Durchführung des Verfahrens

Bei einer Gruppe von Möglichkeiten für die Durchführung des Verfahrens wird grundsätzlich eine plastische Masse gebildet, die möglichst keine oder nur geringe Thixotropie aufweist, um diese plastische Masse in herkömmlichen und in der Keramikverarbeitung gebräuchlichen Methoden formen zu können, beispielsweise in einem Kolbenextruder oder Schneckenextruder. Auf diese Weise werden Rohre, Wabenkörper oder sonstige Formkörper als Monolith hergestellt oder auch kleinformatige Formprodukte wie z. B. Pellets.

Für die Herstellung der plastisch formbaren Masse bestehen verschiedene Möglichkeiten. Für die Herstellung von Molekularsieb-Formkörpern, in welchen das Bindemittel im wesentlichen  $\text{SiO}_2$  ist, bietet sich beispielsweise die Möglichkeit zur Herstellung der plastisch formbaren Masse in zu formenden Zeolith mit einem wäßrigen, stabilen Kieselol, dessen  $\text{SiO}_2$ -Teilchen eine spezifische Oberfläche nach BET von 150 bis 400  $\text{m}^2/\text{g}$  und dessen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt zwischen 20 und 40 Gew.-% beträgt unter Zugabe von Wasser und Plastifizierungsmitteln und/oder Verflüssigungsmitteln mit oder ohne anorganischen Fasern intensiv zu vermischen. Anstelle von oder zusätzlich zu der Benutzung eines wäßrigen, stabilen Kieselols können auch  $\text{SiO}_2$  bildende chemische Stoffe benutzt werden, beispielsweise eine Mischung von Ethylestern verschiedener oligomerer Methylkieselsäuren und/oder Silcone und/oder Silane. Soll das Bindemittel aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestehen oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthalten, dann kann an Stelle von oder zusätzlich zu dem Kieselol bzw. der  $\text{SiO}_2$  bildenden Stoffe eine wäßrige Ausfällung von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  benutzt werden. Eine solche Ausfällung läßt sich beispielsweise aus einer wäßrigen Lösung von chemisch reinen, wasserlöslichen Aluminiumsalzen, beispielsweise  $\text{AlCl}_3$  unter Anwendung von wäßriger Lösung von Natriumhydroxid und/oder Ammoniumhydroxid erzeugen.

Nachdem die Formkörper aus der plastisch formbaren Masse hergestellt sind, erfolgt deren Trocknung bei hohen Luftgeschwindigkeiten in einem Trockner, bei Temperaturen zwischen 20°C bis zu 120°C. Die thermische Behandlung erfolgt bei langsamen Aufheizraten (ca. 60°C/h) mit einer Endtemperatur zwischen 500°C und 800°C über die Dauer von einer Stunde.

Die so hergestellten Formkörper sind hart, glatt, kreiden nicht und bestehen aus bis zu 95% Zeolith. Durchgeführte Messungen der intakten Hohlraumstruktur und der inneren Oberfläche ergaben im Vergleich zum Ausgangspulver, bezogen auf den Zeolithgehalt im Molekularsieb-Formkörper keine erkennbare Beeinträchtigung der Zeolith-Eigenschaften.

#### Beispiel 1

		Feucht	Trocken
35	Zeolith Y-Typ (pH-Wert = 5)	54,3%	78,9%
	Kieselol (300 $\text{m}^2/\text{g}$ , 30%)	43,4%	21,1%
	Gl-N-2002*)	0,3%	
	ZP PS 1*)	0,3%	
	ZP 125/3*)	0,4%	
60	ZP WE 8*)	1,3%	

\*) Siehe Erläuterungen am Schluß der Beschreibung.

Extrudat: Röhrenchen und Wabenkörper

Trockenzeit: 24 h

Kalziniere: 60°C/h bis 670°C bei 1 Stunde Haltezeit bei Endtemperatur

## Beispiel 2

	Feucht	Trocken
Zeolith Y-Typ (pH-Wert = 5)	51,3%	75,3%
Kieselöl (300 m <sup>2</sup> /g, 30%)	37,4%	18,3%
Volclay	4,5%	6,4%
Wasser	4,9%	
Gl-N-2002*)	0,3%	
ZP 126/3*)	0,3%	
ZP WE 8*)	1,3%	

\*) Siehe Erläuterungen am Schluß der Beschreibung.

Extrudat: Röhrchen und Wabenkörper

Trockenzeit: 24 h

Kalzinieren: 60° C/h bis 670° C bei 1 Stunde Haltezeit bei Endtemperatur

## Beispiel 3

	Feucht	Trocken
Zeolith Y-Typ (pH-Wert = 5)	52,6%	75%
Kieselöl (300 m <sup>2</sup> /g, 30%)	42,1%	20%
Al-Si-Faser	3,1%	5%
Gl-N-2002*)	0,3%	
ZP 126/3*)	0,3%	
ZP PS 1*)	0,4%	
ZP WE 8*)	1,2%	

\*) Siehe Erläuterungen am Schluß der Beschreibung.

Extrudat: Röhrchen und Wabenkörper

Trockenzeit: 24 h

Kalzinieren: 60° C/h bis 670° C bei 1 Stunde Haltezeit bei Endtemperatur

## Beispiel 4

	Feucht	Trocken
Zeolith Y-Typ (pH-Wert = 5)	49,1%	70%
Kieselöl (300 m <sup>2</sup> /g, 30%)	35,8%	17%
Al-Si-Faser	4,3%	7%
Volclay*)	4,3%	
Wasser	4,7%	
Gl-N-2002*)	0,3%	
ZP 126/3*)	0,3%	
ZP WE 8*)	1,2%	

\*) Siehe Erläuterungen am Schluß der Beschreibung.

Extrudat: Röhrchen und Wabenkörper

Trockenzeit: 24 h

Kalzinieren: 60° C/h bis 670° C bei 1 Stunde Haltezeit bei Endtemperatur

## Festigkeiten

	Beispiel 3	Beispiel 4
getrocknet, 120° C	3,05	4,78
kalziniert, 650° C	10,00	7,31
kalziniert, 670° C	12,63	7,95

Die Festigkeiten sind Biegefestigkeiten, die Zahlenangaben sind N/mm<sup>2</sup>. Die Messungen wurden mit Hilfe eines Biegefestigkeitsprüfgeräts mit Röhrchen (Außendurchmesser 17,8 mm, Innendurchmesser 11,8 mm) durchgeführt.

5

## Beispiel 5

		Feucht	Trocken
10	Zeolith Mordenit-Typ (pH-Wert = 5)	44,6%	67%
	Kieselsol (300 m <sup>2</sup> /g, 30%)	45,5%	22%
	Al-Si-Faser	3,6%	6%
	Volclay*)	3,5%	5%
	Wasser	1,3%	
15	Gl-N-193*)	0,6%	
	ZP 126/3*)	0,5%	
	ZP WE 8*)	0,3%	

\*) Siehe Erläuterungen am Schluß der Beschreibung.

20

Extrudat: Röhrchen und Wabenkörper

Trockenzeit: 24 h

Kalzinieren: 60° C/h bis 670° C bei 1 Stunde Haltezeit bei Endtemperatur

25

## Beispiel 6

		Feucht	Trocken
30	Zeolith A-Typ (pH-Wert = 5)	51,6%	76,3%
	Kieselsol (300 m <sup>2</sup> /g, 30%)	29,5%	13,2%
	Al-Si-Faser	2,9%	4,5%
	Volclay*)	4,5%	6,0%
	Wasser	10,3%	
35	Gl-N-193*)	0,6%	
	ZP 126/3*)	0,6%	

\*) Siehe Erläuterungen am Schluß der Beschreibung.

40

Extrudat: Röhrchen und Wabenkörper

Trockenzeit: 24 h

Kalzinieren: 60° C/h bis 670° C bei 1 Stunde Haltezeit bei Endtemperatur

## Beispiel 7

45

Ein Formkörper, basierend auf Beispiel 4 (Y-Typ) hat einen positiven Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK). Ein Formkörper, basierend auf Beispiel 5 (M-Typ) hat einen negativen WAK. Eine Mischung aus beiden bringt einen WAK, der praktisch gleich Null ist.

50

## Beispiel 8

		Feucht	Trocken
55	Y-Typ Zeolith (pH = 5)	54,5%	94,8%
	Kieselsol (300 m <sup>2</sup> /g, 30%)	4,5%	2,6% SiO <sub>2</sub>
	Trasil	2,3%	2,6% SiO <sub>2</sub>
	Wasser	36,4%	
	Gl-N-1003*)	0,9%	
60	ZP 126/3*)	0,9%	
	ZP PS 1*)	0,5%	

\*) Siehe Erläuterungen am Schluß der Beschreibung.

65

Extrudat: Zylinder 3 mm (Pellets)

Kalzinieren: 650° C

## Beispiel 9

	Feucht	Trocken
Zeolith Y (pH = 5)	55%	75,5%
Trasil*)	3,9%	3,9% SiO <sub>2</sub>
Kieselisol (300 m <sup>2</sup> /g, 30%)	32,4%	16,4% SiO <sub>2</sub>
Al-Si-Faser	3,2%	5,2%
Wasser	4,3%	
Gl-1003*)	0,6%	
ZP 126/3*)	0,6%	

\*) Siehe Erläuterungen am Schluß der Beschreibung.

Extrudat: Rohre  
Kalzinieren: bei 500°C  
Wasseraufnahme: 52,3%

## Beispiel 10

	Feucht	Trocken
Zeolith Y (pH = 5)	49,9%	75,5%
Trasil*)	3,5%	3,9% SiO <sub>2</sub>
Kieselisol (300 m <sup>2</sup> /g, 30%)	29,3%	15,4% SiO <sub>2</sub>
Al-Si-Faser	2,9%	5,2%
Wasser	7,2%	
Gl-1003*)	0,6%	
ZP 126/3*)	0,6%	
ZP WE 8*)	6,0%	

\*) Siehe Erläuterungen am Schluß der Beschreibung.

Extrudat: Rohre  
Kalzinieren: bei 640°C  
Wasseraufnahme: 59,1%

Dieses Beispiel ist in der Zusammensetzung ähnlich Beispiel 9. Durch Zugabe von der Wachsemlulsion ZPWE 8 als Ausbrennstoff erreicht man eine verbesserte Porenstruktur und eine höhere Wasseraufnahme.

## Beispiel 11

24 g AlCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (chemisch rein) werden in 50 ml H<sub>2</sub>O gelöst. Aus dieser Lösung wird mit 23 m NH<sub>4</sub>(OH) (32%ig) Al(OH)<sub>3</sub> ausgefällt. Aus dieser Ausfällung wird unter Zumischen von 5 g Trasil \*), 132 g Zeolith Y und 2 g Gl-N-109 \*) eine plastisch formbare Masse gebildet.

\*) Siehe Erläuterungen am Schluß der Beschreibung.

Die plastische Masse wird geformt. Die Formlinge werden getrocknet und bei 670°C kalzinieren.  
Die so hergestellten Formkörper enthalten:

94 Gew.-% Zeolith  
3,5 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  
2,5 Gew.-% SiO<sub>2</sub>.

## Erläuterungen zu den Ausführungsbeispielen

Gl-N-109: Netzmittel für Kohlenstoff und Stabilisierungsmittel für Wasserglasskitten der Firma Zschimmer & Schwarz GmbH & Co., im Handel unter der Bezeichnung "GLYDOL N 109", chemische Grundlage: Polyglykolether.

Gl-N-193: Netz- und Plastifizierungsmittel der Firma Zschimmer & Schwarz GmbH & Co., im Handel unter der Bezeichnung "GLYDOL N 193", chemische Grundlage: Ester, anionisch.

Gl-N-1003: Plastifizierungs- und Preßhilfsmittel für keramische Massen der Firma Zschimmer & Schwarz GmbH & Co., im Handel unter der Bezeichnung "GLYDOL N 1003", chemische Grundlage: Zubereitung grenzflächenaktiver Substanzen.

Gl-N-2002: Plastifizierungs- und Preßhilfsmittel der Firma Zschimmer & Schwarz GmbH & Co., im Handel unter der Bezeichnung "GLYDOL N 2002", chemische Grundlage: Kombination grenzflächenaktiver Substanzen.



ZP PS 1: Plastifizierungsmittel der Firma Zschimmer & Schwarz GmbH & Co., im Handel unter der Bezeichnung "ZUSOPLAST PS 1", chemische Grundlage: Polysaccharid, hochpolymer.

ZP 126/3: Gleit- und Preßhilfsmittel für keramische Massen der Firma Zschimmer & Schwarz GmbH & Co., im Handel unter der Bezeichnung "ZUSOPLAST 126/3", chemische Grundlage: spezielle Kombination von Fettsäuren mit nichtionischem Emulgator.

ZP WE 8: Preßhilfsmittel der Firma Zschimmer & Schwarz GmbH & Co., im Handel unter der Bezeichnung "ZUSOPLAST WE 8", chemische Grundlage: nichtionische Wachseemulsion.

Trasil: Siloxanester der Firma Wacker-Chemie, im Handel unter der Bezeichnung "Trasil", chemische Grundlage: Ethylester eines Gemisches verschiedener oligomerer Methylkieselsäuren mit 1 bis 10  $\text{CH}_3\text{-Si}$ -Gruppen, die über Sauerstoffbrücken miteinander linear, ringförmig oder verzweigt verknüpft sind, wobei die freien Valenzen mit Ethoxyl-Gruppen besetzt sind; durchschnittliche Summenformel:  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Si}(\text{O})_n(\text{OC}_2\text{H}_5)_{3-n}$ .

Volclay: Bentonit der Firma Süd-Chemie AG, im Handel unter der Bezeichnung "VOLCLAY-BENTONIT", allgemeine Beschreibung: Natur-Natrium-WYOMING-Bentonit mit hohem Quellvermögen, hohem Wasserhaltevermögen und überdurchschnittlicher Temperaturbeständigkeit; mineralogischer Aufbau: Aluminium-Silikat, in der Hauptsache aus dem Mineral Montmorillonit bestehend.

#### Patentansprüche

1. Rohformatiger Molekularsieb-Formkörper, hergestellt nach keramischen Methoden in Form eines Rohres, einer Platte, eines Wabenkörpers u. dgl. aus Zeolith und Bindemittel als massiver Molekularsieb-Körper oder als mit Bewehrungseinlage versehener Molekularsieb-Körper oder als Schichtwerkstoff mit Molekularsieb-Körper als einseitiger oder zweiseitiger Belag auf einem Substrat-Körper, dadurch gekennzeichnet, daß der Molekularsieb-Körper 45 bis 95 Gew.-% Zeolith, 5 bis 55 Gew.-% Bindemittel in Form von  $\text{SiO}_2$ , 0 bis 40 Gew.-% zusätzliches Bindemittel in Form von montmorillonithaltigen Tone und/oder Bentonite und 0 bis 20 Gew.-% anorganische Fasern zur Steigerung der Festigkeit enthält.

2. Kleinformattige Molekularsieb-Formkörper, hergestellt nach keramischen Methoden in Form von Röhren, Zylindern, Kugeln, Tabletten, Ringe, Pellets u. dgl. aus Zeolith und Bindemittel als massive Molekularsieb-Körper, dadurch gekennzeichnet, daß die Molekularsieb-Körper 45 bis 95 Gew.-% Zeolith, 5 bis 55 Gew.-% Bindemittel in Form von  $\text{SiO}_2$ , 0 bis 40 Gew.-% zusätzliches Bindemittel in Form von montmorillonithaltigen Tone und/oder Bentonite und 0 bis 20 Gew.-% anorganische Fasern zur Steigerung der Festigkeit enthalten.

3. Molekularsieb-Formkörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel an Stelle von oder zusätzlich zu  $\text{SiO}_2$  1 bis 30 Gew.-% Aluminiumoxid enthält, das durch Ausfällen aus chemisch reinen, löslichen Aluminiumverbindungen, z. B.  $\text{AlCl}_3$ , erzeugt ist und/oder als Aluminiumhydrat, z. B. Böhmit oder andere Modifikationen, eingeführt wurde.

4. Molekularsieb-Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Molekularsieb-Körper durch Ionenaustausch mit verschiedenen Kat-Ionen modifizierten Zeolith einzeln oder im Gemisch unterschiedlich modifizierte und/oder im Gemisch modifizierte und nicht modifizierte Zeolithe enthält.

5. Molekularsieb-Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Molekularsieb-Körper durch Einsatz eines Gemisches von Zeolithen unterschiedlicher Typen auf einen Wärmeausdehnungskoeffizienten vorher festgelegter Größe, beispielsweise  $\text{WAK} \approx 0$ , eingestellt ist.

6. Molekularsieb-Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Molekularsieb-Körper Glasfasern, Al-Si-Fasern oder Ca-Si-Fasern oder ein Gemisch solcher Fasern als anorganische Fasern enthält.

7. Verfahren zur Herstellung von Molekularsieb-Formkörpern nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem der Zeolith mit einem Bindemittel im feuchten Zustand geformt wird und die so gebildeten Formkörper getrocknet und kalzinieren werden, dadurch gekennzeichnet, daß man den zu bindenden Zeolith, der einen pH-Wert von 3,5 bis 9 aufweist, mit einem wäßrigen, stabilen Kieselol, dessen  $\text{SiO}_2$ -Teilen eine spezifische Oberfläche nach BET von 150 bis 400  $\text{m}^2/\text{g}$  und dessen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt zwischen 20 und 40 Gew.-% beträgt, und/oder mit einer Mischung von Ethylestern verschiedener oligomerer Methylkieselsäuren und/oder mit Siliconen und Silanen, und/oder in Wasser ausgefalltem  $\text{Al}(\text{OH})_3$  unter Zugabe von Wasser und von der Plastizität beeinflussenden und die Thixotropie des Gemisches vermeidenden oder zumindest wesentlich vermindernenden, flüchtigen Plastifizierungsmitteln und/oder Verflüssigungsmitteln in Mengen zwischen 0,1 und 2 Gew.-% unter intensivem Mischen in eine plastische Masse überführt, und daß man aus dieser plastisch formbaren Masse die gewünschten Formkörper formt, diese Formkörper bei Temperaturen zwischen 20°C und 120°C unter Bestreichen mit gasförmigem Medium, vorzugsweise Luft, bis etwa 80% Flüssigkeitsverlust trocknet und schließlich diese getrockneten Formkörper unter Austreiben der Plastifizierungsmittel bei langsamen Aufheizraten bis zu einer Endtemperatur zwischen 500°C und 800°C erhitzt und über eine vorher festgelegte Haltezeit bei dieser Endtemperatur härtet bzw. kalzinieren.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das plastisch formbare Masse bildende Gemisch auf Feststoffgehalt und/oder Feststoffbildung zu 45 bis 95 Gew.-% Zeolith, 5 bis 55 Gew.-% Bindemittel in Form von  $\text{SiO}_2$  und/oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0 bis 40 Gew.-% montmorillonithaltigen Ton und/oder Bentonit und 0 bis 20 Gew.-% anorganischen Fasern eingestellt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Bindemittelbindung eingemischte  $\text{Al}(\text{OH})_3$  durch Ausfällen aus einer wäßrigen Lösung einer chemisch reinen Aluminiumverbindung, z. B.  $\text{AlCl}_3$ , mittels einer wäßrigen Lösung von Natriumhydroxid und/oder Ammoniumhydroxid erzeugt wird und/oder als Aluminiumhydrat (Böhmit oder andere Modifikation) eingeführt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein Verflüssigungsmittel, z. B. eine Huminat-Silikat-Zubereitung, in wäßriger Lösung und in einer Menge zwischen 0,1 und 0,5%, bezogen auf das Gewicht der in der plastisch formbaren Masse vorgesehenen Feststoffe bei der Bildung der plastisch verformbaren Masse eingesetzt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß anionisches, grenzflächen-aktives Ester, Polysaccharide, Polyvinylalkoholcopolymerisate, Methylzellulose, Zelluloseäther und Carboximethylzellulose einzeln und im Gemisch als Plastifizierungsmittel eingesetzt werden.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß organische Fasern, wie Glasfasern, Al-Si-Fasern oder Ca-Si-Fasern oder ein Gemisch solcher Fasern in einer Menge bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die trockene Masse, bei der Bildung der formbaren Masse eingemischt werden.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß keramische Grundstoffe, insbesondere montmorillonithaltige und/oder bentonithaltige Tone, als Bindemittel oder als zusätzliches Bindemittel in einer Menge bis 40 Gew.-%, bezogen auf die trockene Masse, bei der Bildung der plastisch formbaren Masse eingemischt werden.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch von Zeolithen mit unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) zur Einstellung eines gewünschten WAK des fertigen Formkörpers bei der Bildung der plastisch formbaren Masse eingesetzt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der plastisch formbaren Masse beim Kalzinieren der Formkörper austreibbare Preßhilfsmittel, wie Fettsäuren mit nichtionischen Emulgator, Ölmischungen und/oder nichtionische Wachse emulsionen in Mengen zwischen etwa 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die trockene Masse, bei der Bildung der formbaren Masse eingemischt werden.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß ein Molekularsieb-Formkörper aus Schichtwerkstoff durch Beschichten eines Substratkörpers, vorzugsweise aus Metall oder Keramik, mit der plastisch formbaren Masse gebildet und der weiteren Behandlung zum Trocknen und Kalzinieren der Beschichtung unterworfen wird.

17. Verfahren zur Herstellung eines Molekularsieb-Formkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 6, in Form eines Molekularsieb-Formkörpers aus Schichtwerkstoff mit einem festen Substratkörper, vorzugsweise aus Metall oder Keramik, dadurch gekennzeichnet, daß ein einkörniges Gemisch aus Feinteilen der den Molekularsieb-Körper bildenden Bestandteile, nämlich 45 bis 95 Gew.-% Zeolith, 5 bis 55 Gew.-% Bindemittel in Form von  $\text{SiO}_2$  und/oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0 bis 40 Gew.-% montmorillonithaltigen Tone und/oder Bentonite als zusätzliches Bindemittel und 0 bis 20 Gew.-% anorganischen Fasern gebildet und die Beschichtung des Substratkörpers mit dieser trockenen Masse im Wirbelschicht-Tauchverfahren oder Schleuderverfahren vorgenommen wird und der so gebildete Molekularsieb-Schichtwerkstoffkörper der Kalzinierungsbehandlung unterworfen wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Substratkörper während des Wirbelschicht-Tauchverfahrens bzw. während des Schleuderverfahrens kontinuierlich oder in zeitlichen Abständen mit einem beim Kalzinieren austreibbaren Klebmittel besprüht wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Meso- und Makroporenstruktur des Molekularsieb-Formkörpers durch Zugabe von Ausbrennstoffen bestimmter Partikelgröße, z. B. Wachslösungen und/oder Ruß, gezielt beeinflußt wird.

3738916

Nummer: 37 38 916  
 Int. Cl. 4: C 01 B 33/28  
 Anmeldetag: 17. November 1987  
 Offenlegungstag: 24. Mai 1989

Fig. 1

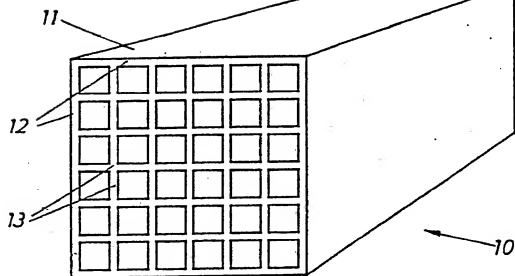


Fig. 2

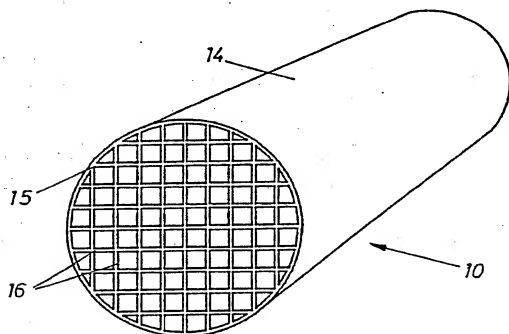


Fig. 3

